

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-000951

(43)Date of publication of application : 09.01.1996

(51)Int.Cl.

B01D 53/50

B01D 53/77

B01D 53/34

(21)Application number : 06-140224

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 22.06.1994

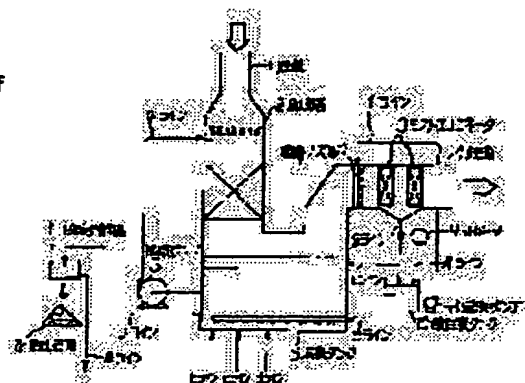
(72)Inventor :  
UGAWA NAOHIKO  
OKINO SUSUMU  
SHIMIZU HIROSHI  
IWASHITA KOICHIRO

## (54) EXHAUST GAS DESULFURIZING PROCESS

## (57)Abstract

**PURPOSE:** To remove SO<sub>2</sub> out of SO<sub>2</sub>-containing combustion exhaust gas by spraying continuously acidic liquid into a gas inlet side flue of a mist eliminator, adding acid to collected mist-discharge liquid discharged from the flue and circulating it.

**CONSTITUTION:** Combustion exhaust gas is introduced from a flue 1 into an absorption tower 2, and SO<sub>2</sub> is removed therefrom, and then the exhaust gas is passed through a mist eliminator 3 and discharged as purified gas from the flue 4 to the outside of a system. A plurality of spray nozzles 7 are disposed in an inlet side flue of the mist eliminator 3 and facing the mist eliminator 3, and acidic liquid fed from a liquid feed pump 8 through a line (f) is sprayed continuously into gas. Then the acidic liquid is collected together with a part of absorbing solution, and discharged as collected mist-discharge liquid out of a line (g), and its pH is retained to be less than 5. The remaining part of the collected mist-discharge liquid is fed to a tower bottom tank 6 through a line (i) and used as absorption solution and ammonium salt is utilized effectively.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3241209

[Date of registration] 19.10.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-951

(43) 公開日 平成8年(1996)1月9日

(51) IntCl<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 0 1 D 53/50

53/77

53/34

Z A B

B 0 1 D 53/34

1 2 5 E

Z A B

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全5頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平6-140224

(22) 出願日

平成6年(1994)6月22日

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 鶴川 直彦

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72) 発明者 沖野 達

広島県広島市西区観音新町四丁目6番22号

三菱重工業株式会社広島研究所内

(72) 発明者 清水 拓

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三

菱重工業株式会社本社内

(74) 代理人 弁理士 内田 明 (外2名)

最終頁に続く

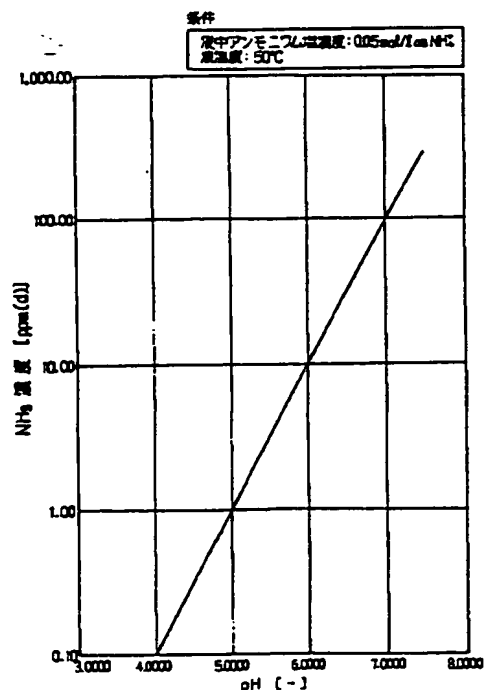
(54) 【発明の名称】 排煙脱硫方法

(57) 【要約】

【目的】  $\text{SO}_2$  含有燃焼排ガスから  $\text{SO}_2$  を除去する排煙脱硫方法に関する。

【構成】  $\text{SO}_2$  を含む排ガスを石灰石とアンモニウム塩を含む吸収液スラリーで処理する排煙脱硫方法において、吸収塔の後段の煙道内に設置したミストエリミネータのガス入口側の煙道内に酸性液を連続的に噴霧し、該ミストエリミネータから排出される捕集ミスト排出液の pH 値を5以下に維持するようにすると共に、該酸性液として前記捕集ミスト排出液の一部に酸を加えた液を循環使用することを特徴とする排煙脱硫方法。

【効果】 アンモニウム塩の吸収助剤としての顕著な効果を損ねることなく、浄化ガス中にアンモニアガスが放散されるのを防止することができ、捕集されたアンモニウム塩は、吸収助剤として再使用できる。

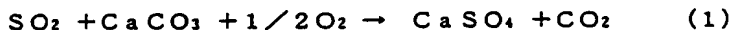


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $\text{SO}_2$  を含む排ガスを石灰石とアンモニウム塩を含む吸収液スラリーと接触させて  $\text{SO}_2$  を湿式除去する排煙脱硫方法において、吸収塔の後段の煙道内に設置したミストエリミネータのガス入口側の煙道内に酸性液を連続的に噴霧し、該ミストエリミネータから排出される補集ミスト排出液の pH 値を 5 以下に維持するようにすると共に、該酸性液として前記補集ミスト排出液の一部に酸を加えた液を循環使用することを特徴とする排煙脱硫方法。

【請求項2】  $\text{SO}_2$  を含む排ガスを石灰石とアンモニウム塩を含む吸収液スラリーと接触させて  $\text{SO}_2$  を湿式除去する排煙脱硫方法において、吸収塔の後段の煙道内に設置したミストエリミネータのガス入口側の煙道内に酸性液を連続的に噴霧し、該ミストエリミネータから排出される補集ミスト排出液の pH 値を 5 以下に維持するようにすると共に、該酸性液として前記補集ミスト排出液の一部に酸を加えた液を循環使用し、補集ミスト排出液の残部は前記吸収液に添加することを特徴とする排煙脱硫方法。

## 【発明の詳細な説明】



一般には過剰に  $\text{CaCO}_3$  を入れるほど脱硫率は向上するが、過剰な  $\text{CaCO}_3$  は副生物である石膏に混入し、石膏の純度を低下させる上、 $\text{CaCO}_3$  の消費量増大を招く欠点があった。

【0003】これを解決する目的で従来の湿式脱硫方法において、 $\text{CaCO}_3$  溶解度を増加させ、これにより脱硫率を向上させる各種脱硫助剤が提案されている。例えば、脱硫助剤として、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{NaHSO}_3$  などのナトリウム化合物を使用する方法は特開昭60-84133号公報や特許第894725号明細書や特許第903276号明細書を始め、特開昭53-129167号、特開昭55-124530号、特開昭56-65615号、及び特開昭51-97597号各公報において開示されており、マグネシウム化合物を脱硫助剤とする方法については特開昭53-17565号公報により開示されている。さらに、本発明者らは、従来全く触れられていなかったアンモニウム塩が、従来使用されていたナトリウム塩やマグネシウム塩の脱硫助剤としての効果に比べて著しく高い効果を示すことを新たに見出し、アンモニウム塩を吸収助剤として吸収液に共存させる排ガスの処理方法を出願中である（特願平05-252723、特願平05-260561）。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、アンモニウム塩を吸収助剤、 $\text{CaCO}_3$  を吸収剤として使用するプロセスにおいては、新たに吸収液からのアンモニアガスの放散という技術課題が浮上してきた。通常石灰石

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は石炭焚き排ガスや重質油燃焼排ガスのような  $\text{SO}_2$  を含む排ガスから  $\text{SO}_2$  を除去する排煙脱硫方法に関する。

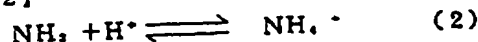
## 【0002】

【従来の技術】石灰石 ( $\text{CaCO}_3$ ) を吸収剤として排ガスの  $\text{SO}_2$  を吸収除去し、副産品として石膏を回収する湿式石灰石膏法排煙脱硫装置は広く実用化されている。我が国では1970年代初頭に、まず重質油燃焼排ガス処理用として実用化され、1982年の第2次エネルギー危機以降には石炭を使用するボイラが増加し、これに伴って石炭焚き排ガスを処理する排煙脱硫装置が増加したのは周知のとおりである。これらの装置を使用した排煙脱硫プロセスにおいて吸収剤である  $\text{CaCO}_3$  は粉体として供給され、吸収液中で溶解しながら酸性ガスである  $\text{SO}_2$  を中和する。ところが一般には  $\text{CaCO}_3$  の溶解速度は比較的遅く、そのために高効率な脱硫を行うためには、次式で示す反応当量以上に吸収剤である  $\text{CaCO}_3$  を添加する必要がある。

## 【化1】

膏方法で使用する吸収液は酸性であるため次の解離平衡式によってアンモニウム塩の大部分は吸収液中でアンモニウムイオン ( $\text{NH}_4^+$ ) として存在し、吸収液中よりガス中に放散する恐れのあるアンモニアガス ( $\text{NH}_3$ ) の存在量はごく僅かである。

## 【化2】



ところが、吸収助剤としてのアンモニウム塩の効果は、その濃度が高いほど大きい。高い脱硫効率を得るためには、吸収液中のアンモニウム塩濃度を高めることが望ましい。アンモニウム塩濃度が高くなると、前記解離平衡式からわかるように、ほぼそれに比例して吸収液中に存在する  $\text{NH}_3$  量が増大し、吸収液中からガス中に放散するアンモニアガスが増大することとなる。アンモニアガスが  $\text{SO}_2$  除去後の浄化ガスに同伴されると、アンモニウム塩の過剰消費を招く上に、その量次第では、臭気など二次的な環境問題を引き起こす恐れも出てくる。本発明は前記従来技術の問題点を解消し、アンモニウム塩の吸収助剤効果を向上させるため吸収液中に高濃度のアンモニウム塩を溶存させた条件下でも、処理ガス中へのアンモニアガスの放散が無い排煙脱硫方法を提供しようとするものである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は  $\text{SO}_2$  を含む排ガスを石灰石とアンモニウム塩を含む吸収液スラリーと接触させて  $\text{SO}_2$  を湿式除去する排煙脱硫方法において、吸収塔の後段の煙道内に設置したミストエリミネータの

ガス入口側の煙道内に酸性液を連続的に噴霧し、該ミストエリミネータから排出される捕集ミスト排出液のpH値を5以下に維持するようにすると共に、該酸性液として前記捕集ミスト排出液の一部に酸を加えた液を循環使用することを特徴とする排煙脱硫方法及びSO<sub>2</sub>を含む排ガスを石灰石とアンモニウム塩を含む吸収液スラリーと接触させてSO<sub>2</sub>を湿式除去する排煙脱硫方法において、吸収塔の後段の煙道内に設置したミストエリミネータのガス入口側の煙道内に酸性液を連続的に噴霧し、該ミストエリミネータから排出される捕集ミスト排出液のpH値を5以下に維持するようにすると共に、該酸性液として前記捕集ミスト排出液の一部に酸を加えた液を循環使用し、捕集ミスト排出液の残部は前記吸収液に添加することを特徴とする排煙脱硫方法である。

#### 【0006】

【作用】以下図面を参照して本発明の方法を詳細に説明する。図1は本発明の実施態様の1例を示す説明図である。図1のプロセスにおいて、燃焼排ガスは煙道1より吸収塔2に導かれ、SO<sub>2</sub>を除去された後、ミストエリミネータ3を通して浄化ガスとして煙道4より系外に排出される。吸収塔2内では、排ガスは循環ポンプ5によりラインaを通して送液された吸収液と接触し、SO<sub>2</sub>が吸収除去される。塔底タンク6中の吸収液中にはラインbより石灰石粉体、ラインcより吸収助剤であるアンモニウム塩が供給され、SO<sub>2</sub>を高効率で脱硫除去する。石灰石粉体供給量は吸収液のpHが設定値（通常、pH4.5～6.5）となるよう調整される。また塔底タンク6にはタンク底部にラインeより空気が供給され、SO<sub>2</sub>吸収により生成した亜硫酸イオンを酸化して石膏とする。ラインdからは補給水が加えられ、吸収液中のスラリー濃度が一定に維持される。

【0007】吸収塔2でSO<sub>2</sub>を除去された排ガスはミストエリミネータ3を備えた煙道4から排出されるが、ミストエリミネータ3のガス入口側煙道内にはミストエリミネータに向かって複数の噴霧ノズル7が配置され、これにより送液ポンプ8によりラインfを介して供給された酸性液が連続的にガス中に噴霧される。噴霧された酸性液は、ガスに同伴されてミストエリミネータ3に達し、ここで、吸収塔から飛沫同伴された吸収液の一部と共に捕集される。通常ミストエリミネータ3は2段となっているため、その捕集効率は極めて高く、噴霧された酸性液と飛沫同伴された吸収液のほとんど全部が捕集され、ラインgより捕集ミスト排出液として排出される。SO<sub>2</sub>除去後の排ガス中に一部放散されたアンモニアガスは噴霧された酸性液と接触し吸収除去されるため捕集ミスト排出液中にはアンモニウム塩が含有される。

【0008】ここでアンモニウム塩を含んだ捕集ミスト排出液のpHが高いと、前述の(2)式で示した解離平衡関係により排出液のアンモニア分圧が高くなるため、酸性液噴霧によるアンモニアガスの吸収が不可能となる。本発明者らは図2に1例を示した捕集ミスト排出液のpHとアンモニアガスの平衡分圧測定結果、及び吸収速度の実測等により鋭意検討した結果、ラインgより抜き出される捕集ミスト排出液のpHを5以下に保持することで、極く低濃度、例えば1ppm以下までアンモニアガス濃度を低減できることを見出し、この事実に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち捕集ミスト排出液のpH値をpHメータ9で検出し、このpH値が5以下となるよう、ラインhより硫酸または塩酸等の酸を酸性液タンク10に加える量を調整し、噴霧ノズル7から排ガス中に噴霧する酸性液のpHを調整する。ここでラインgより抜き出される捕集ミスト排出液の一部を循環使用することで噴霧ノズル7から噴霧する酸性液量を増大し排ガスからのアンモニアガスの除去効率の向上をはかることができる。捕集ミスト排出液の残部はラインiを介して塔底タンク6に供給して吸収液として使用し、アンモニウム塩を有効利用することができる。なお、固液分離装置11において吸収液より副生石膏12が分離された後のアンモニウム塩を含む液の大部分はラインjを介して塔底タンク6に循環され、一部はラインkにより系外に排出される。

#### 【0009】

【実施例】以下実施例により本発明の方法をさらに具体的に説明する。

（実施例1）石炭焚き排ガスを図1の形式の吸収装置で処理した。吸収装置はパイロット規模とし、テスト条件を表1に示す。ミストエリミネータの型式は折れ板式で、2段設置とした。吸収液中のアンモニウム塩濃度は0.18[mol/l as NH<sub>4</sub>・]となるようラインcからの供給硫酸アンモニウム量を調整した。またラインgより排出される捕集ミスト排出液のpH値は4.0となるよう酸性液タンク10に硫酸を加えて調整した。定常状態での浄化ガス中のアンモニアガス濃度及び脱硫率を測定した結果、浄化ガス中のアンモニア濃度は0.2ppm、脱硫率は98.8%であった。なお、アンモニア濃度の測定は0.5%ホウ酸水によるアンモニアガスの吸収後、インドフェノール法によって定量するJISK0099法によった。後述する比較例に比べ、浄化ガス中のアンモニア濃度は顕著に低減した。

#### 【0010】

#### 【表1】

吸収剤	CaCO <sub>3</sub>
吸収助剤	325メッシュ90%通過の粉体
排ガス源	硫酸アンモニウム
処理ガス流量	微粉炭燃焼排ガス
吸収塔入口ガス中 SO <sub>2</sub> 濃度	200Nm <sup>3</sup> /h
吸収塔液ガス比	800ppm
吸収液設定pH	18リットル/Nm <sup>3</sup>
	6.3

【0011】（実施例2）実施例1のパイロットプラントテスト運転条件のうち、硫酸添加後の捕集ミスト排出液のpH値を5.0とし、他は実施例1と全く同一条件で運転した。定常状態での浄化ガス中のアンモニアガス濃度は0.3ppm、脱硫率は98.8%であった。実施例1と比較し、同オーダーまで浄化ガス中のアンモニア濃度が低減されていることがわかった。

【0012】（比較例1）実施例1のパイロットプラントテスト運転条件のうち、硫酸添加後の捕集ミスト排出液のpH値を6.0とし、他は実施例1と全く同一条件で運転した。定常状態での浄化ガス中のアンモニアガス濃度は3ppm、脱硫率は98.9%であった。実施例1及び2と比較すると、浄化ガス中のアンモニア濃度が著しく上昇していることが判明した。これは捕集ミスト排出液のpHが、実施例1及び2より高いため、酸性液によるアンモニア吸収除去効率が低下したためと推定され、捕集ミスト排出液のpHが本発明の範囲である5以下となるよう酸性液を噴霧する必要があることが明らか

となった。

【0013】（比較例2）実施例1と同一装置を使用し、酸性液の噴霧を停止した以外は、実施例1と同一条件で運転を行った。定常状態での浄化ガス中のアンモニア濃度は5ppm、脱硫率は98.8%であった。

【0014】

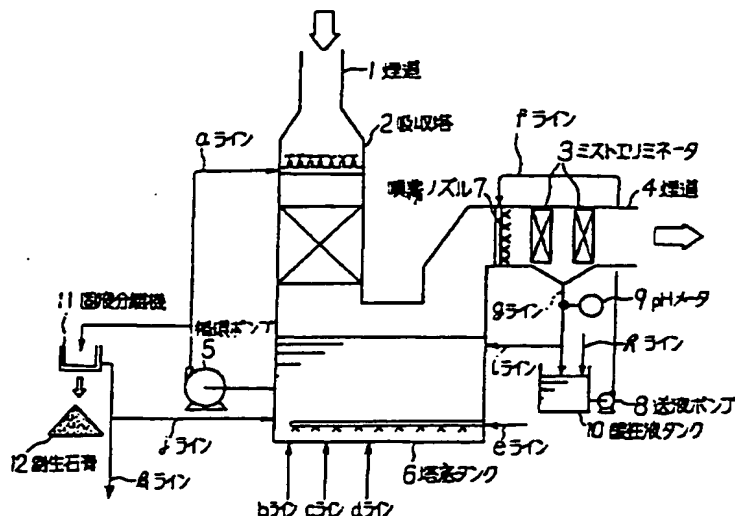
【発明の効果】本発明の適用によりアンモニウム塩の吸収助剤としての顕著な効果を損ねることなく、吸収助剤として添加されたアンモニウム塩がアンモニアガスとして浄化ガス中に放散されるのを防止することができる。また、捕集されたアンモニウム塩は、吸収助剤として再使用できるのでアンモニウム塩の過剰消費の問題も解消でき、アンモニアガスの放出による臭気問題も解決される。

【図面の簡単な説明】

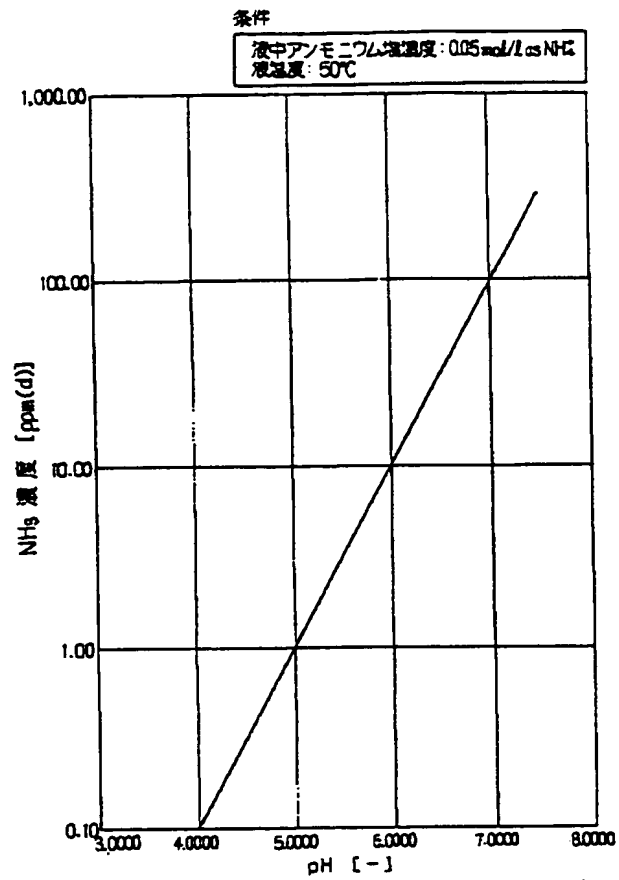
【図1】本発明の1実施態様を示す概略断面図。

【図2】捕集ミスト排出液のpH値と平衡ガス中のアンモニア濃度との関係を示すグラフ。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

B 0 1 D 53/34

技術表示箇所

1 2 5 B

1 2 5 G

(72) 発明者 岩下 浩一郎

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号 三

菱重工業株式会社社内